

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>9857788-Wguc</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 99/ 09485</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>03/12/1999</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>15/12/1998</b>

Anmelder

**MERCK PATENT GMBH et al.**

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter:

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

**1. Grundlage des Berichts**

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

**4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**5. Hinsichtlich der Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☒ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

EP 99/09485

IPK 7 C01F77/00 H01M10/39 C09K5/06 C09K5/00 B22D11/10  
C22B21/06

IPK 7 C01F H01M C09K B22D C22B

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 168 912 A (RHONE POULENC SA) 7. September 1973 (1973-09-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 1 - Zeile 5; Ansprüche; Beispiele ---	1-4
A	GB 2 056 757 A (SOUTH AFRICAN INVENTIONS) 18. März 1981 (1981-03-18) das ganze Dokument ---	1,5,6
A	US 3 761 578 A (ANDERSON S) 25. September 1973 (1973-09-25) das ganze Dokument ---	1,5,6
	--- -/--	

**Y** Siehe Anhang Patentfamilie

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Zalm, W

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 22, 1. Juni 1981 (1981-06-01) Columbus, Ohio, US; abstract no. 177988, MOSZYNSKI, J. R. ET AL: "Development of intermediate temperature thermal storage systems" XP002135635 Zusammenfassung & REPORT (1979), DOE/CS/35760-T1, 63 PP. AVAIL.: NTIS FROM: ENERGY RES. ABSTR. 1980, 5(21), ABSTR. NO. 33641, -----	1,7,8
A	US 3 650 730 A (DERHAM LESLIE JACK) 21. März 1972 (1972-03-21) Ansprüche 10-15 -----	1,9
A	US 4 846 943 A (COETZER JOHAN ET AL) 11. Juli 1989 (1989-07-11) -----	
A	H.L. FRIEDMAN ET AL.: "Observations on the chlorogallates and related compounds" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 72, 1950, Seiten 2236-2243, XP002135634 US in der Anmeldung erwähnt -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/EP 99/09485

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2168912	A	07-09-1973	NONE	
GB 2056757	A	18-03-1981	CA 1149865 A DE 3031735 A FR 2463982 A JP 56038775 A US 4287271 A ZA 8004704 A	12-07-1983 26-03-1981 27-02-1981 14-04-1981 01-09-1981 29-04-1981
US 3761578	A	25-09-1973	NONE	
US 3650730	A	21-03-1972	BE 730032 A CH 525960 A DE 1912887 A ES 365009 A FR 2004373 A GB 1252741 A JP 53007365 B NL 6904270 A NO 123105 B OA 3024 A RO 54788 A	01-09-1969 31-07-1972 09-10-1969 16-01-1971 21-11-1969 10-11-1971 17-03-1978 23-09-1969 27-09-1971 15-12-1970 20-01-1973
US 4846943	A	11-07-1989	CA 1311212 A DE 3718920 A GB 2193226 A,B JP 63121687 A ZA 8703939 A	08-12-1992 10-12-1987 03-02-1988 25-05-1988 27-01-1988

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT  
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9857788-Wguc	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 99/09485	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03/12/1999	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 15/12/1998
Anmelder  MERCK PATENT GMBH et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. 1

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ keine der Abb.

☒ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C01F7/00 H01M10/39 C09K5/06 C09K5/00 B22D11/10  
C22B21/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01F H01M C09K B22D C22B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>o</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	FR 2 168 912 A (RHONE POULENC SA) 7. September 1973 (1973-09-07) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 1 - Zeile 5; Ansprüche; Beispiele ---	1-4
A	GB 2 056 757 A (SOUTH AFRICAN INVENTIONS) 18. März 1981 (1981-03-18) das ganze Dokument ---	1, 5, 6
A	US 3 761 578 A (ANDERSON S) 25. September 1973 (1973-09-25) das ganze Dokument ---	1, 5, 6
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>o</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. April 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zalm, W

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 22, 1. Juni 1981 (1981-06-01) Columbus, Ohio, US; abstract no. 177988, MOSZYNSKI, J. R. ET AL: "Development of intermediate temperature thermal storage systems" XP002135635 Zusammenfassung & REPORT (1979), DOE/CS/35760-T1, 63 PP. AVAIL.: NTIS FROM: ENERGY RES. ABSTR. 1980, 5(21), ABSTR. NO. 33641, -----	1,7,8
A	US 3 650 730 A (DERHAM LESLIE JACK) 21. März 1972 (1972-03-21) Ansprüche 10-15 -----	1,9
A	US 4 846 943 A (COETZER JOHAN ET AL) 11. Juli 1989 (1989-07-11) -----	
A	H.L. FRIEDMAN ET AL.: "Observations on the chlorogallates and related compounds" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 72, 1950, Seiten 2236-2243, XP002135634 US in der Anmeldung erwähnt -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/09485

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
FR 2168912	A	07-09-1973	KEINE		
GB 2056757	A	18-03-1981	CA	1149865 A	12-07-1983
			DE	3031735 A	26-03-1981
			FR	2463982 A	27-02-1981
			JP	56038775 A	14-04-1981
			US	4287271 A	01-09-1981
			ZA	8004704 A	29-04-1981
US 3761578	A	25-09-1973	KEINE		
US 3650730	A	21-03-1972	BE	730032 A	01-09-1969
			CH	525960 A	31-07-1972
			DE	1912887 A	09-10-1969
			ES	365009 A	16-01-1971
			FR	2004373 A	21-11-1969
			GB	1252741 A	10-11-1971
			JP	53007365 B	17-03-1978
			NL	6904270 A	23-09-1969
			NO	123105 B	27-09-1971
			OA	3024 A	15-12-1970
			RO	54788 A	20-01-1973
US 4846943	A	11-07-1989	CA	1311212 A	08-12-1992
			DE	3718920 A	10-12-1987
			GB	2193226 A, B	03-02-1988
			JP	63121687 A	25-05-1988
			ZA	8703939 A	27-01-1988

091857602

Translation

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

RECEIVED  
AUG 3 2001  
TC 1700

Applicant's or agent's file reference 9857788-Wguc	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/09485	International filing date (day/month/year) 03 December 1999 (03.12.99)	Priority date (day/month/year) 15 December 1998 (15.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01F 7/00,		
Applicant MERCK PATENT GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.  
  
☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 2 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27 April 2000 (27.04.00)	Date of completion of this report 12 April 2001 (12.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/09485

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☒ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-7, as originally filed,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
Nos. 1-10, filed with the letter of 28 March 2001 (28.03.2001),  
Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

☒ the drawings, sheets/fig 1/1, as originally filed,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages \_\_\_\_\_

☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_

☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 99/09485

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-4, 10	YES
	Claims	5-9	NO
Inventive step (IS)	Claims	1-4, 10	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

#### 1. The following makes reference to documents D1 to D4:

D1: US-A-3 761 578 (ANDERSON S) 25 September 1973  
(1973-09-25),

D2: GB-A-2 056 757 (SOUTH AFRICAN INVENTIONS) 18  
March 1981 (1981-03-18),

D3: CHEMICAL ABSTRACTS, Volume 94, Number 22, 1 June  
1981 (1981-06-01) Columbus, Ohio, US; abstract  
no. 177988, MOSZYNSKI, J. R. ET AL.:  
"Development of intermediate temperature thermal  
storage systems" XP002135635 and REPORT (1979),  
DOE/CS/35760-T1, 63 PP. AVAIL.: NTIS FROM:  
ENERGY RES. ABSTR. 1980, 5(21), ABSTR. NO.  
33641,

D4: US-A-3 650 730 (DERHAM LESLIE JACK) 21 March  
1972 (1972-03-21).

#### 2.

2.1 Document D1 discloses the use of salts of the  
claimed formula  $MDHal_4$  as a fused electrolyte in

electrochemical primary and secondary batteries (see D1: column 1, lines 5-10).

The subject matter of Claims 5 and 6 is therefore no longer novel in light of D1. Claims 5 and 6 do not fulfil the requirements of PCT Article 33(2).

- 2.2 Document D2 discloses the use of salts of the claimed formula  $\text{MDHal}_4$  as a fused electrolyte in electrochemical cells (see D2: page 3, lines 22-24).

The subject matter of Claim 5 is therefore no longer novel in light of D2. Claim 5 does not fulfil the requirements of PCT Article 33(2).

- 2.3 Document D3 discloses the use of salts of the claimed formula  $\text{MDHal}_4$  as a heat exchanging medium or heat accumulating medium (see D3: abstract).

The subject matter of Claims 7 and 8 is therefore no longer novel in light of D3. Claims 7 and 8 do not fulfil the requirements of PCT Article 33(2).

- 2.4 Document D4 discloses the use of salts of the claimed formula  $\text{MDHal}_4$  as a covering medium or flux for molten metals (see D4: Claims 10 and 15).

The subject matter of Claim 9 is therefore no longer novel in light of D4. Claim 9 does not fulfil the requirements of PCT Article 33(2).

- 2.5 The subject matter of Claims 5 and 6 is likewise no longer novel in light of the documents cited by the applicant on pages 1 and 2. Claims 5 and 6 do not fulfil the requirements of PCT Article 33(2).

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP 99/09485

2.6 The subject matter of Claims 1 to 4 and 10 is not disclosed in the description or the search report citations and therefore does not fulfil the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

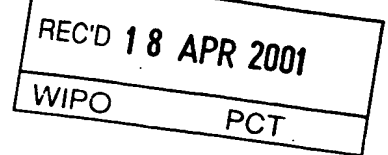
2.7 The subject matter of Claims 1 to 10 fulfils the requirements of PCT Article 33(4).

# VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 9857788-Wguc	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09485	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 03/12/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 15/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C01F7/00		
Anmelder MERCK PATENT GMBH et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.



2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 2 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  27/04/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  12.04.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Schmidt, O  Tel. Nr. +49 89 2399 8438 

**I. Grundlage des Berichts**

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-7                      ursprüngliche Fassung

**Patentansprüche, Nr.:**

1-10                      eingegangen am                      28/03/2001    mit Schreiben vom                      28/03/2001

**Zeichnungen, Blätter:**

1/1                      ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

# INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/09485

- ☐ Beschreibung,      Seiten:  
☐ Ansprüche,      Nr.:  
☐ Zeichnungen,      Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-4,10
	Nein: Ansprüche	5-9
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-4,10
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-10
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

**ABSCHNITT V.:**

1. Es wird auf die folgenden Dokumente D1 bis D4 verwiesen:

D1: US-A-3 761 578 (ANDERSON S) 25. September 1973 (1973-09-25)  
D2: GB-A-2 056 757 (SOUTH AFRICAN INVENTIONS) 18. März 1981 (1981-03-18)  
D3: CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 22, 1. Juni 1981 (1981-06-01)  
Columbus, Ohio, US; abstract no. 177988, MOSZYNSKI, J. R. ET AL:  
'Development of intermediate temperature thermal storage systems'  
XP002135635 & REPORT (1979), DOE/CS/35760-T1, 63 PP. AVAIL.: NTIS  
FROM: ENERGY RES. ABSTR. 1980, 5(21), ABSTR. NO. 33641  
D4: US-A-3 650 730 (DERHAM LESLIE JACK) 21. März 1972 (1972-03-21)

2.

- 2.1 Dokument D1 offenbart die Verwendung von Salzen der beanspruchten Formel  $\text{MDHal}_4$  als Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Primär- und Sekundär-batterien (vgl. D1; Spalte 1, Zeilen 5-10).

Der Gegenstand der Ansprüche 5 und 6 ist daher im Hinblick auf D1 nicht mehr neu. Ansprüche 5 und 6 erfüllen nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

- 2.2 Dokument D2 offenbart die Verwendung von Salzen der beanspruchten Formel  $\text{MDHal}_4$  als Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen (vgl. D2; Seite 3, Zeilen 22-24).

Der Gegenstand des Anspruchs 5 ist daher im Hinblick auf D2 nicht mehr neu. Anspruch 5 erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

- 2.3 Dokument D3 offenbart die Verwendung von Salzen der beanspruchten Formel  $\text{MDHal}_4$  als Wärmeübertragungsmedium, beziehungsweise Wärmespeicher-medium (vgl. D3; Abstract).

Der Gegenstand der Ansprüche 7 und 8 ist daher im Hinblick auf D3 nicht mehr neu. Ansprüche 7 und 8 erfüllen nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

- 2.4 Dokument D4 offenbart die Verwendung von Salzen der beanspruchten Formel  $\text{MDHal}_4$  als Abdeckungsmedium, beziehungsweise als Flußmittel, für geschmolzene Metalle (vgl. D4; Ansprüche 10 und 15).

Der Gegenstand des Anspruchs 9 ist daher im Hinblick auf D4 nicht mehr neu. Anspruch 9 erfüllt nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

- 2.5 Der Gegenstand der Ansprüche 5 und 6 ist auch im Hinblick auf die von der Anmelderin in der Beschreibung auf Seiten 1 bis 2 zitierten Dokumente nicht mehr neu. Ansprüche 5 und 6 erfüllen nicht die Erfordernisse des Artikels 33(2) PCT.

- 2.6 Der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 4 und 10 ist weder in den in der Beschreibung noch im Recherchenbericht zitierten Dokumente offenbart und erfüllt daher die Erfordernisse des Artikels 33(2)(3) PCT.

- 2.7 Der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 10 erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(4) PCT.

## PATENTANSPRÜCHE

5

1. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzschnelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel



10

worin

M            Li, Na, K, Rb, Cs

D            Al, Ga, In, Tl

15

Hal          F, Cl, Br, I

bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmaterialien, ein Metallhalogenid und ein Alkalisalz über einen Feststoffdosierer (2) zugegeben, in einem beheizbaren Extruder (1) mit Zwangsförderung geschmolzen und zur Reaktion gebracht werden und die Reaktionsprodukte anschließend über eine Säule oder Kolonne (3) mit Alkalisalz geführt werden.

20

25

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmaterialien in einem beheizbaren Extruder (1) mit Zwangsförderung bei einer Temperatur zwischen 50°C und 800°C geschmolzen und zur Reaktion gebracht werden.

30

3. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter vermindertem Druck, Normaldruck oder Überdruck in Gegenwart von Luftsauerstoff oder gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.

35

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzschnüttung in einem Extruder, dessen mit den Salzen bzw. deren Schnelzen in Berührung kommenden Teile aus einer Ni-Legierung oder mit PTFE/PFA-, Email- oder keramischen Materialien

beschichteten Metallen bestehen und einen Schneckenkanal mit einem l/d Verhältnis zwischen 3 und 25 besitzt, mit Drehzahlen zwischen  $1 \text{ min}^{-1}$  und  $75 \text{ min}^{-1}$  verarbeitet wird.

- 5      5. Verwendung von gemäß Anspruch 1 hergestellten Salzen der allgemeinen Formel (I) als Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen und Batterien.
- 10     6. Verwendung von gemäß Anspruch 1 hergestellten Salzen der allgemeinen Formel (I) als Schmelzelektrolyt für wiederaufladbare Natriumbatterien und Primärbatterien.
- 15     7. Verwendung von gemäß Anspruch 1 hergestellten Salzen der allgemeinen Formel (I) als Speichermedium in Wärmespeichern.
- 20     8. Verwendung von gemäß Anspruch 1 hergestellten Salzen der allgemeinen Formel (I) als Wärmeübertragungsmittel.
- 25     9. Verwendung von gemäß Anspruch 1 hergestellten Salzen der allgemeinen Formel (I) zur Abdeckung und Reinigung geschmolzener Metalle.
- 30     10. Verwendung von gemäß Anspruch 1 hergestellten Salzen der allgemeinen Formel (I) zur galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden Werkstoffen.
- 35

# PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark  
Office  
Box PCT  
Washington, D.C.20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

22 June 2000 (22.06.00)

International application No.:

PCT/EP99/09485

Applicant's or agent's file reference:

9857788-Wguc

International filing date:

03 December 1999 (03.12.99)

Priority date:

15 December 1998 (15.12.98)

Applicant:

OHREM, Hans-Leonhard et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:

27 April 2000 (27.04.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was



was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

J. Zahra

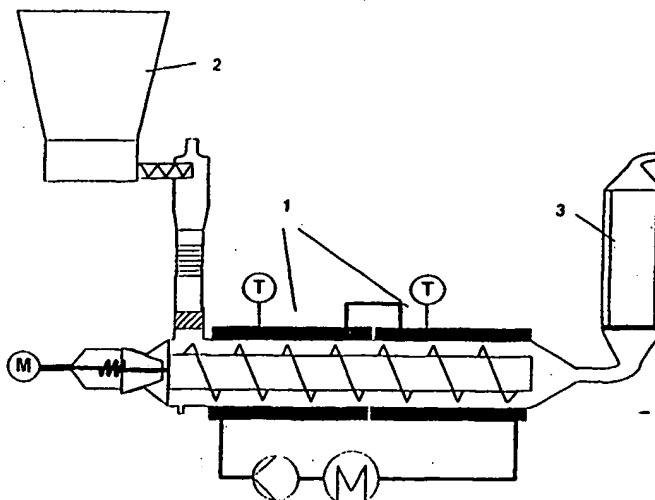
Telephone No.: (41-22) 338.83.38



<p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :  <b>C01F 7/00, H01M 10/39, C09K 5/06, 5/00, B22D 11/10, C22B 21/06</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 00/35809</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>22. Juni 2000 (22.06.00)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP99/09485</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>3. Dezember 1999 (03.12.99)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:  <b>198 57 788.5      15. Dezember 1998 (15.12.98)    DE</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): <b>MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).</b></p> <p>(72) Erfinder; und  <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OHREM, Hans-Leonhard [DE/DE]; Gutenbergstrasse 6 a, D-64342 Jugenheim (DE). BRZEZINSKI, Susanne [DE/DE]; Im Schafweg 5, D-64683 Einhausen (DE).</b></p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: <b>MERCK PATENT GMBH; Frankfurter Strasse 250, D-64293 Darmstadt (DE).</b></p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.          Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	

(54) Title: **METHOD FOR PRODUCING MOLTEN SALTS WITH AN EXTRUDER AND USE OF THE MOLTEN SALTS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SALZSCHMELZEN MIT EINEM EXTRUDER UND DEREN VERWENDUNG**



**(57) Abstract**

The invention relates to a method for producing molten salts and their mixtures, using an extruder. The starting materials are melted and reacted and the products of the reaction are then guided via a column with alkali salt.

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salzschnmelzen und deren Mischungen mittels eines Extruders, in dem die Ausgangsmaterialien aufgeschmolzen, zur Reaktion gebracht werden und die Reaktionsprodukte anschließend über eine Säule oder Kolonne mit Alkalisalz geführt werden.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Herstellung von Salzschnelzen mit einem Extruder und deren Verwendung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
5 Salzschnelzen und deren Mischungen mittels eines Extruders, in dem die Ausgangsmaterialien aufgeschmolzen, zur Reaktion gebracht werden und die Reaktionsprodukte anschließend über eine Säule oder Kolonne mit Alkalisalz geführt werden.

10 Extruder werden traditionell zum Schmelzen und Mixen von polymeren Materialien wie Kunststoffen eingesetzt. Die Extruder können auch als Reaktor für Polymerisationen genutzt werden. Die anionische Polymerisation in einem Extruder wird z.B. für Carpolactam zu Polyamid 6 beschrieben (B. VanBuskirk, M.K. Akkapeddi, Polym. Prepr., Vol.29, 557, (1988)). Der Vorteil der  
15 Verwendung eines Extruders gegenüber der eines Rührkessels für Polymerisationsreaktionen liegt in der einfacheren Verarbeitbarkeit hoch-viskoser Stoffe. Auch das Erfordernis einer gründlichen Durchmischung aller an der Reaktion beteiligten Stoffe sowie ein guter Wärmeübergang können durch den Einsatz eines Extruders  
20 optimal gelöst werden (G. Menges et al, New Polym. Mater., Proc. Int. Semin., 129-148, (1987)). In EP 813904 werden mittels Extruder pharmazeutische Wirkstoffe hergestellt. Hierbei werden Säuregruppen tragende pharmazeutische Wirkstoffe mit einer Base in der Schmelze umgesetzt.

25 Schmelzen von Salzen wie z.B.  $\text{NaAlCl}_4$  haben verschiedene Einsatzgebiete. Salzschnelzen können als Speichermedium in Wärmespeichern, als Wärmeübertragungsmittel, z.B. in Heizbädern, zum Abdecken und Reinigen geschmolzener Metalle, zur  
30 galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden Werkstoffen oder als Schmelzelektrolyte in Primärbatterien, wie in GB 2046506 beschrieben, eingesetzt werden. Eine weitere Einsatzmöglichkeit dieser Salze ist in wiederaufladbaren Natriumbatterien. Die Salze werden in Batterien eingesetzt, die  
35 Betriebstemperaturen zwischen  $130^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  haben (K.M.

Abraham, D. M. Pasquariello, J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 1189-1190, (1990)).

5 In DE 3419279 wird eine elektrochemische Zelle beschrieben, in der die Kathodenmatrix mit einem Natrium-Aluminiumhalogenid-Salzschmelzelektrolyt imprägniert ist.

10 Ein relativ neues Einsatzgebiet ist die "ZEBRA-Batterie". Diese Hochtemperatur-Zelle besteht aus einer Elektrode aus flüssigem Natrium, einem beta Aluminium Elektrolyten und einer Elektrode aus Übergangsmetallchlorid in  $\text{NaAlCl}_4$ -Schmelze (B. Cleaver, V.S. Sharivker, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, 3409-3413, (1995)).

15 In DE 3718920 wird die Herstellung von Salzschmelzen über die Zugabe eines reinen Metalls und eines Alkalimetallhalogenids zur Schmelze beschrieben. Die Reaktionszelle wird oberhalb des Schmelzpunktes der Salzschmelze betrieben. Das Alkalimetallhalogenid ist in dem Ausführungsbeispiel  $\text{NaCl}$ , das schmelzflüssige Alkalimetall Natrium, und der Separator ist Beta-Aluminiumoxid. Aufgrund des Einsatzes von reinem Natrium müssen  
20 besondere Sicherheitsvorkehrungen, wie das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre, getroffen werden. Die Reaktionen müssen in separaten Zellen ablaufen, da eine Vergiftung des Separators durch das gebildete Nebenprodukt  $\text{AlHal}_3$  verhindert werden muß.

25 Zur Herstellung der Alkalihalogenaluminat wird die Reaktion von entsprechenden Aluminiumhalogeniden und Alkalihalogeniden im geschlossenen Rohr beschrieben (Friedmann, Taube, J. Am. Chem. Soc., 72, 2236-2243, (1950)). Es wurde bei diesem Verfahren ein Druckanstieg auf bis zu 6-7 Atmosphären festgestellt, was zu  
30 Problemen führt (FR 2168912). Die Apparaturen müssen mit den entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen ausgestattet werden.

35 Bisher bekannte Herstellverfahren für Salzschmelzen arbeiten sämtlich chargenweise. Eine Ansatzfahrweise besitzt gegenüber einem kontinuierlichen Herstellverfahren einige gravierende Nachteile. Bei einem Chargenwechsel muß die Apparatur geöffnet werden. Dabei kann das Produkt durch den Sauerstoff der

Umgebungsluft, Wasser und Staub verunreinigt werden. Durch den  
Chargenwechsel kommt es zu Standzeiten der Anlage und damit zu  
einer verringerten Raum-Zeit-Ausbeute. Für ein effektives  
diskontinuierliches Verfahren muß mit großen Apparaturen gearbeitet  
5 werden. Der Einfahrprozeß benötigt entsprechend mehr Energie und  
Zeit. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere beim Anfahren der  
Anlagen Verunreinigungen in den Prozeß eingeschleust werden. In  
FR 2168912 wird ein aufwendiges Reinigungsverfahren für  
Alkalihalogenaluminat dargestellt. Der 2-stufige Reinigungsprozeß  
10 setzt sich aus einer Sauerstoffbehandlung zum Abbau der  
organischen Verunreinigungen und einer Aluminiumbehandlung zur  
Fällung von Eisen und Schwermetallen zusammen. Die  
Aluminiumbehandlung muß unter Stickstoff- oder Argonatmosphäre  
durchgeführt werden.

15 Aufgabe der Erfindung ist es, ein kontinuierliches Verfahren zur  
Herstellung reiner Salzschnmelzen zur Verfügung zu stellen, das die  
nachteiligen Umgebungseinflüsse ausschließt, den Energiebedarf  
minimiert und eine optimale Raum-Zeit-Ausbeute ermöglicht.  
20 Aufgabe ist es auch, große Mengen von Salzschnmelzen in kürzester  
Zeit zur Verfügung zu stellen.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur  
Herstellung von Salzschnmelzen und deren Mischungen der  
25 allgemeinen Formel



worin

30	M	Li, Na, K, Rb, Cs
	D	Al, Ga, In, Tl
	Hal	F, Cl, Br, I

35 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmaterialien,  
ein Metallhalogenid und ein Alkalihalogenid, kontinuierlich oder  
gegebenenfalls diskontinuierlich in einem beheizbaren Extruder mit

Zwangsförderung geschmolzen und zur Reaktion gebracht werden und die Reaktionsprodukte anschließend über eine Säule oder Kolonne mit Alkalisalz geführt werden.

5 Die Verfahrensprodukte sind für die Verwendung als Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen, als Speichermedium in Wärmespeichern, als Wärmeübertragungsmittel, z.B. in Heizbädern, zum Abdecken und Reinigen geschmolzener Metalle, zur galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden  
10 Werkstoffen oder als Schmelzelektrolyte in wiederaufladbaren Natriumbatterien und Primärbatterien geeignet.

Überraschend wurde gefunden, daß die Edukte mittels Extruder verarbeitet werden können. Die befürchtete Verunreinigung des  
15 Produktes durch Abrasion konnte durch geeignete Werkstoffauswahl und Verweilzeit verhindert werden.

Es wurde gefunden, daß durch die Zwangsförderung des Extruders auf Pumpen in diesem Prozeß verzichtet werden kann, was die  
20 Störanfälligkeit des Verfahrens erheblich verringert.

Für das Verfahren können alle dem Fachmann geeignet erscheinenden Extruder verwendet werden. Besonders geeignet sind  
Einschneckenextruder, Mehrwellenextruder mit gleichsinnig und  
25 gegensinnig drehenden Schneckenmaschinen, Entgasungsextruder, Planetwalzen-Extruder, Kolben-Extruder und Scheiben-Extruder. Für die Verarbeitung von Salzen in Extrudern stellt die Härte der eingesetzten Stoffe und deren chemischen Eigenschaften besondere Probleme dar, die bisher der Durchführung entgegenstanden. In der Regel besteht der Extruder aus Stahl. Dieses Material würde bei der  
30 Verarbeitung von Salzen durch Korrosion und Abrasion stark geschädigt werden.

Es wurde gefunden, daß in Extrudern, deren wesentlichen Bauteile aus Nickellegierungen hergestellt sind, die Korrosion stark vermindert  
35 werden kann. Es wurde weiterhin gefunden, daß die mit den Salzen bzw. deren Schmelzen in Berührung kommenden Metallteile des Extruders gegen korrosive und abrasive Schädigungen geschützt

werden können, durch Oberflächenbeschichtungen mit dem Fachmann bekannten Materialien wie PTFE/PFA, Emaille oder keramische Materialien. Zur Verminderung der Abrasion kann eine zusätzliche Lagerung am Kopf der Schnecke eingebaut werden.

Überraschend wurde gefunden, daß durch den Einbau von Schneckenelementen mit umgekehrter Strömungsrichtung trotz sehr kurzer mittlerer Verweilzeit des Materials in dem Extruder von wenigen Sekunden ein vollständig geschmolzenes und homogenes Produkt erhalten werden kann.

Die Umsetzung im Extruder kann in Gegenwart von Luftsauerstoff oder gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre (z.B. Stickstoff, CO<sub>2</sub>, Edelgase) bei vermindertem Druck, Normaldruck aber auch bei Überdruck bei Temperaturen von 50°C bis 800°C (bei Normaldruck) durchgeführt werden. Beim Arbeiten unter Überdruck oder vermindertem Druck verschieben sich die Schmelzpunkte der Salze entsprechend und die Heizstufen des Extruders werden entsprechend angepaßt.

Die Verarbeitung sollte unterhalb der Sublimationstemperatur der Ausgangsstoffe durchgeführt werden. Bevorzugt wird bei höheren Temperaturen gearbeitet, da die Löslichkeit der Salze unter solchen Bedingungen wesentlich besser ist.

Während der Verarbeitung der Salze im Extruder kann durch eine gezielte Temperaturwahl der Heizstufen eine optimale Temperaturführung während des Prozesses eingestellt werden.

Zur Durchführung des Verfahrens kann als Aluminiumhalogenid ein Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid und deren Mischungen eingesetzt werden. Geeignete Alkalisalze sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cesiumfluorid, -chlorid, -bromid oder -jodid und deren Mischungen.

Nachfolgend wird ein allgemeines Beispiel der Erfindung näher erläutert, das in der Zeichnung dargestellt ist. Es zeigt Fig. 1 einen

beheizbaren Extruder 1 mit Feststoffdosierer 2 und nachgeschalteter Kolonne oder Säule 3.

5 Zur Herstellung von Salzen, entsprechend der Formel (I), und deren Mischungen, können die Edukte dem Extruder separat über Feststoffdosierer 2 zugeführt werden. Die Rohstoffe können auch im gleichen Verhältnis, vorgemischt, über einen Dosierer zugeführt werden. Die Befüllung kann auch unter Inertgas durchgeführt werden. Ein Extruder mit Zwangsförderung schiebt die Salzschtüttung im  
10 Schneckenkanal mit Drehzahlen zwischen  $1 \text{ min}^{-1}$  und  $75 \text{ min}^{-1}$  vorwärts. Die Schneckengeometrie kann ein l/d Verhältnis zwischen 3 und 25 aufweisen. In den Heizzonen des Mantels 1 können die Schmelztemperaturen für die verschiedenen Ausgangsstoffe und Endprodukte eingestellt werden. Im letzten Viertel können  
15 Schneckenelemente verwendet werden, die eine Rückdurchmischung verursachen. Damit wird die Verweilzeit in dieser Zone erhöht und noch nicht geschmolzene Salze werden mit flüssiger Schmelze vermischt.

20 Die durch das Verfahren erhaltene dünnflüssige Schmelze wird einer Kolonne oder Säule 3 zugeführt, die mit dem entsprechenden Alkalisalz bestückt ist. Die Schmelze wird über das Alkalisalz geleitet, um Restmengen von nicht abreagiertem Metallhalogenid umzusetzen.

25 Der durch den Extruder aufgebaute Förderdruck kann für den Transport der Schmelze zur und durch die Säule bzw. Kolonne genutzt werden.

30 Das im folgenden gegebene Beispiel wird zur besseren Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung gegeben, ist jedoch nicht dazu geeignet, die Erfindung auf die hierin offenbarten Merkmale zu beschränken.

35

## Beispiele

### Beispiel 1:

#### Darstellung von $\text{NaAlCl}_4$

5

10

15

20

25

30

35

Zur Herstellung von 1 kg/h  $\text{NaAlCl}_4$  wird einem Extruder über eine Feststoffdosierung 373,8 g/h NaCl und über eine weitere Feststoffdosierung 626,2 g/h  $\text{AlCl}_3$  zugeführt. Eine zweiwellige Extruderschnecke mit Zwangsförderung schiebt diese Salzschtüttung im Schneckenkanal mit einer Drehzahl von  $25 \text{ min}^{-1}$  vorwärts. Die verschiedenen Heizzonen des Mantels können so angepaßt werden, daß das Salz im Verlauf der Strecke von der Einzugsöffnung bis zur Ausstoßzone auf die Schmelztemperatur des Salzes gebracht wird. Bei der Herstellung von  $\text{NaAlCl}_4$  wird eine Temperatur von  $182^\circ\text{C}$  im Zulauf eingestellt. Im letzten Viertel befinden sich Schneckenelemente, die eine umgekehrte Förderrichtung haben. Damit wird in dieser Zone die Verweilzeit des Gemisches erhöht. Es werden nicht geschmolzene Salze mit flüssiger Schmelze vermischt, um einen besseren Wärmeübergang zu ermöglichen.

Die entstandene dünnflüssige Schmelze wird über eine Rohrleitung einer Säule zugeführt, die eine Schüttung aus Kochsalzgranulat enthält. In der Säule werden Reste von nicht abreagiertem  $\text{AlCl}_3$  zu  $\text{NaAlCl}_4$  umgesetzt. Der Förderdruck des Extruders reicht aus, um die Schmelze ohne zusätzliche Pumpvorrichtung zur und durch die Säule zu transportieren.

## PATENTANSPRÜCHE

5

1. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzschnelzen und deren Mischungen der allgemeinen Formel

MDHal (I)

10

worin

M            Li, Na, K, Rb, Cs

D            Al, Ga, In, Tl

15

Hal           F, Cl, Br, I

bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmaterialien, ein Metallhalogenid und ein Alkalisalz, kontinuierlich oder gegebenenfalls diskontinuierlich über einen Feststoffdosierer (2) zugegeben, in einem beheizbaren Extruder (1) mit Zwangsförderung geschmolzen und zur Reaktion gebracht werden und die Reaktionsprodukte anschließend über eine Säule oder Kolonne (3) mit Alkalisalz geführt werden.

25

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausgangsmaterialien in einem beheizbaren Extruder (1) mit Zwangsförderung bei einer Temperatur zwischen 50°C und 800°C geschmolzen und zur Reaktion gebracht werden.

30

3. Verfahren gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion unter vermindertem Druck, Normaldruck oder Überdruck in Gegenwart von Luftsauerstoff oder gegebenenfalls unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.

35

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzschnüttung in einem Extruder, dessen mit den Salzen bzw. deren Schnelzen in Berührung kommenden Teile aus einer Ni-Legierung

oder mit PTFE/PFA-, Email- oder keramischen Materialien beschichteten Metallen bestehen und einen Schneckenkanal mit einem l/d Verhältnis zwischen 3 und 25 besitzt, mit Drehzahlen zwischen  $1 \text{ min}^{-1}$  und  $75 \text{ min}^{-1}$  verarbeitet wird.

5

5. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Schmelzelektrolyt in elektrochemischen Zellen und Batterien.

10

6. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Schmelzelektrolyt für wiederaufladbare Natriumbatterien und Primärbatterien.

15

7. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Speichermedium in Wärmespeichern.

8. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 als Wärmeübertragungsmittel.

20

9. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Abdeckung und Reinigung geschmolzener Metalle.

10. Verwendung von Salzen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur galvanotechnischen Beschichtung von hochschmelzenden Werkstoffen.

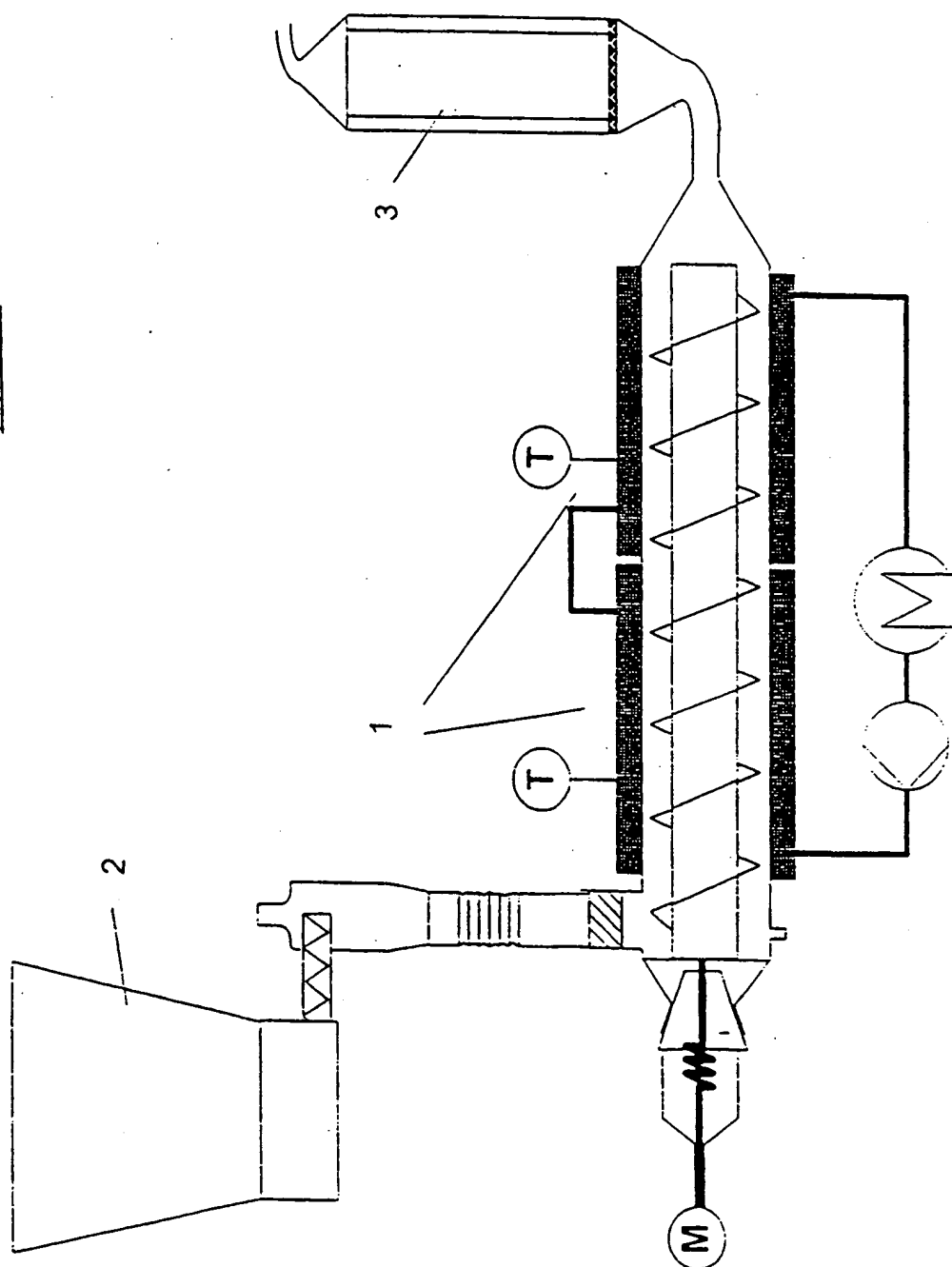
25

30

35

1/1

FIG. 1



International Application No  
PCT/EP 99/09485

IPC 7	C01F7/00	H01M10/39	C09K5/06	C09K5/00	B22D11/10
	C22B21/06				

### B. FIELDS SEARCHED

IPC 7 C01F H01M C09K B22D C22B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

☒ Patent family members are listed in annex.

\*& document member of the same patent family

03/05/2000

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Zalm. W

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 22, 1. Juni 1981 (1981-06-01) Columbus, Ohio, US; abstract no. 177988, MOSZYNSKI, J. R. ET AL: "Development of intermediate temperature thermal storage systems" XP002135635 Zusammenfassung & REPORT (1979), DOE/CS/35760-T1, 63 PP. AVAIL.: NTIS FROM: ENERGY RES. ABSTR. 1980, 5(21), ABSTR. NO. 33641,	1,7,8
A	US 3 650 730 A (DERHAM LESLIE JACK) 21. März 1972 (1972-03-21) Ansprüche 10-15	1,9
A	US 4 846 943 A (COETZER JOHAN ET AL) 11. Juli 1989 (1989-07-11)	
A	H.L. FRIEDMAN ET AL.: "Observations on the chlorogallates and related compounds" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 72, 1950, Seiten 2236-2243, XP002135634 US in der Anmeldung erwähnt	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) d r Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2168912 A	07-09-1973	KEINE	
GB 2056757 A	18-03-1981	CA 1149865 A	12-07-1983
		DE 3031735 A	26-03-1981
		FR 2463982 A	27-02-1981
		JP 56038775 A	14-04-1981
		US 4287271 A	01-09-1981
		ZA 8004704 A	29-04-1981
US 3761578 A	25-09-1973	KEINE	
US 3650730 A	21-03-1972	BE 730032 A	01-09-1969
		CH 525960 A	31-07-1972
		DE 1912887 A	09-10-1969
		ES 365009 A	16-01-1971
		FR 2004373 A	21-11-1969
		GB 1252741 A	10-11-1971
		JP 53007365 B	17-03-1978
		NL 6904270 A	23-09-1969
		NO 123105 B	27-09-1971
		OA 3024 A	15-12-1970
		RO 54788 A	20-01-1973
US 4846943 A	11-07-1989	CA 1311212 A	08-12-1992
		DE 3718920 A	10-12-1987
		GB 2193226 A,B	03-02-1988
		JP 63121687 A	25-05-1988
		ZA 8703939 A	27-01-1988